

Japanese Patent Publication (KOKOKU) No. 48-7699

What is claimed is:

A nylon composition formed by blending a copper complex salt of a copper halide and a xylylenediamine, and a phenolic antioxidant, into a nylon.

⑤ Int. Cl.

C 08 g 41/02  
C 08 k  
D 01 f

⑥ 日本分類

25(1) D 41  
26(5) E 12  
42 D 11  
25(1) A 232.41

⑦ 日本国特許庁

特 許 公 報

⑧ 特許出願公告

昭48-7699

⑨ 公告 昭和48年(1973)3月7日

発明の数 1

(全4頁)

⑩ ナイロン組成物

⑪ 特 願 昭44-49688  
⑫ 出 願 昭44(1969)6月25日  
⑬ 発 明 者 藤井滋  
名古屋市西区本郷町5の31  
同 斎藤磯雄  
名古屋市中区葵町29  
⑭ 出 願 人 東レ株式会社  
東京都中央区日本橋室町2の2  
⑮ 代 理 人 弁理士 篠田 崋

発明の詳細な説明

本発明はナイロン組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性および耐光性を改善した着色のないナイロン組成物に関する。

ナイロンはその卓越したポリマー特性によつて繊維および成型品として広く使用されているが、熱や光に比較的弱く強伸度低下や黄変色することが欠点とされる。このような性質を改善するため多くの耐熱剤や耐光剤が見出されているが、銅塩はとくに顕著な効果を示すために広く使用されている。しかし、銅塩はこれを添加することによつてナイロンを着色するため、その着色によつて用途の制約を余儀なくされている。すなわち、通常耐熱性、耐光性を有する銅塩添加ナイロン糸は、淡青色、淡緑色あるいは淡赤紫色などに着色しており、染色の障害となるために衣料用、インテリア用などの用途には使用されない。また、一般産業用途においても着色がないことが好ましい。しかしながらこのような用途においても銅塩を添加して耐熱性や耐光性を改善したナイロンを使用することが望ましい。

本発明者らは、このような着色のないようにするものとして先にハロゲン化銅とキシリレンジアミンとの銅錯塩をナイロンに添加することによつて、耐熱性および耐光性を改善し、かつ着色のない

ナイロン組成物を提案したが、このようなナイロン組成物を繊維や成型品とするために、これを高温で溶融して成型すると明らかな着色でなくとも、注意して見るとわかるような若干の着色をしている場合があることが見出された。本発明者らの検討により、これは高温で溶融した際に、一部の銅錯塩が熱分解して銅イオンが解離して、わずかな着色を与えていることを知見した。

したがって、本発明の目的は上記説明した如く、ナイロンに銅錯塩を添加しても着色せず、さらに高温で溶融しても熱分解による着色も起こらない色調の安定した、しかも用途に制約されないナイロン組成物を提供せんとするにある。

本発明によれば、ハロゲン化銅とキシリレンジアミンとの銅錯塩とヒンダードフェノールとをナイロンに添加したことを特徴とするナイロン組成物とすることによつて、上記目的を達成することができる。

本発明者らが種々検討した結果、ハロゲン化銅とキシリレンジアミンとの銅錯塩に、さらにヒンダードフェノールを併用添加することによつて、溶融による高温にさらされても、ほぼ完全に着色の起こらない色調の安定化したナイロン組成物が得られることを発見した。ヒンダードフェノールの作用機構は明らかでないが、銅錯塩添加による着色原因が銅錯塩の熱安定性に関係があること、その熱安定性に対してナイロンが何らかの悪影響を及ぼしていること、ヒンダードフェノールがそれらに対して効果を有することなどが考えられる。このようなヒンダードフェノールとしては、少なくともベンゼン環を2個以上を有し、またフェノール性水酸基も2個以上で分子量が200以上であることが望ましい。

例えば、2・2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフエノール)、4・4'-エチリデンビス(5-メチル-2-tert-ブチルフエノール)、4・4'-ジヒドロキシジフェニルシク

3

ロヘキサン、1・1・3-トリス(4-ヒドロキシ-6-メチル-3-1-ブチルフェニル)ブタン、テトラキス[3-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタン、2・4・6-トリス(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルベンジル)-1・3・5-トリメチルベンゼンなどがある。とくにテトラキス[3-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル]メタンと2・4・6-トリス(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルベンジル)-1・3・5-トリメチルベンゼンが最も好ましい。これらのヒンダードフェノールは0.005~0.3重量%用途に応じて添加するのがよい。

本発明におけるハロゲン化銅としては、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、フッ化第二銅、塩化第二銅、臭化第二銅などを用いることができるが、とくに塩化第一銅とヨウ化第一銅の錯塩が最も好ましい。一方、キシリレンジアミンとしては、O-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンあるいは混合キシリレンジアミン(例えばm-キシリレンジアミン70%とp-キシリレンジアミン30%)などである。これらハロゲン化銅とキシリレンジアミンとから銅錯塩を合成するには種々の方法があるが、例えばつぎのようにすることによつて得ることができる。すなわち、ハロゲン化第一銅の場合は、まずハロゲン化アルカリにハロゲン化第一銅を溶解したのち、キシリレンジアミンを第一銅に対して等モル添加することによつて淡青色ないしは淡灰色の沈殿として得られる。この反応生成物にハロゲン化アルカリが含有していても本発明の効果を阻害するものではない。また、ハロゲン化第二銅の場合は、ハロゲン化第二銅1モルをキシリレンジアミン2モルに添加すると、淡青色ないしは淡赤紫色の沈殿として得られる。

このような本発明における銅錯塩としては、ハロゲン化第一銅キシリレンジアミン錯塩の方がハロゲン化第二銅キシリレンジアミン錯塩よりも有用である。これはハロゲン化第二銅キシリレンジアミン錯塩は、ハロゲン化第一銅キシリレンジアミン錯塩よりも吸湿性がかなり大きく、この吸湿によつて発色するものが多いからである。したがつて、吸湿性の大きいハロゲン化第二銅キシリレ

4

ンジアミン錯塩を用いるときは吸湿しない状態で添加することが望ましく、このような処理によつてハロゲン化第一銅キシリレンジアミン錯塩添加と同じ程度の効果が得られる。

5 本発明において一層良好な耐熱性と耐光性と色調安定性を得るためには、ハロゲン化銅キシリレンジアミン錯塩を銅として0.0001~0.3重量%添加するのがよい。比較的改善が小さくてよい衣料用途では0.0001~0.003重量%でよいが、苛酷な条件にさらされやすい産業用途では0.001~0.3重量%の添加が必要である。

本発明で用いるナイロンとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、芳香族ナイロンの他に各種共重合ナイロン、混合ナイロンなどにも適用できる。また、酸化チタンなどのつや消剤、帯電防止剤、蛍光増白剤などと併用することは何らさしつかえない。

上述したような本発明のナイロン組成物は各種の成型物に應用することができるが、とくに衣料用、インテリア用および産業用ナイロン糸として好ましく適用でき、各種ベルト類、タイヤコード、コンベアベルトなどのゴムの補強材として有用である。

以上述べたように、本発明によるとハロゲン化銅キシリレンジアミン錯塩にさらにヒンダードフェノールをナイロンに併用添加することによつて成形などにおける溶融時の高温にさらされても着色をほぼ完全に防止し、銅錯塩無添加のナイロンと変わらないほどの白度を有し、しかもその白度は長時間にわたつて、熱や光にさらされても変化せず、色調の安定したナイロン組成物を得ることができるのである。

以下実施例によつて具体的に説明する。なお実施例中ナイロン組成物の銅錯塩添加による着色度を評価するために用いた反射率のL値は、次のような方法によつて測定された値である。すなわち銅として1.00ppmに相当する銅錯塩を微粉末状態でチップにまぶし、2.5mmφ試験管に入れ、窒素気流中290℃、15分間溶融して棒状成型品となし、2.5mmの厚さのテストピースを作製する。ついで得られたテストピースを肉眼判定およびカラーマシンの株式会社製カラーマシNCM-20型色差計によつてC光源(青色昼色光)に対する反射率を酸化マグネシウム板を1.00として求めた値である。

## 実施例 1

エクストルーダー型溶融紡糸機を用いて、810 D-60 filのナイロン6糸を目標に280℃で溶融紡糸する際に、チップにヨウ化第一銅m-キシリレンジアミン錯塩を0.05重量%とヒンダードフェノールとしてテトラキス〔3-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル〕メタンを0.05重量%添加した。得られた未延伸糸を190℃の熱板を用いて延伸し、着色のない840 D-60 filのナイロン6フィラメント糸を製糸した。強度は8.5 g/d、伸度は22.6%であつた。延伸糸を180℃、4時間空気中で弛緩熱処理したところ、強力保持率は95%であつた。一方、ハロゲン化第一銅m-キシリレンジアミン錯塩とヒンダードフェノールの無添加ナイロン6糸は、黄褐色に着色し強力保持率は30%にすぎなかつた。

## 比較実施例 1

実施例1においてヒンダードフェノール無添加の場合には、糸糸を数本束ねて観察するとやや炭緑色がかつた色調を与えた。同様にヨウ化第一銅m-キシリレンジアミン錯塩のかわりに塩化第一銅m-キシリレンジアミン錯塩のみを添加した場合は、やや炭青色がかつた色調であつたが、ヒンダードフェノールとしてテトラキス〔3-(4-ヒドロキシ-3・5-1-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル〕メタンを併用した場合は、着色がまつたくなることが認められた。着色の判定はかなり微妙であるが、繊維を束ねて繊維軸方向から観察することによつて明確な比較ができた。すなわち、テトラキス〔3-(4-ヒドロキシ-3・5-1-ブチルフェニル)プロピオニルオキシメチル〕メタンとハロゲン化第一銅m-キシリレンジアミン錯塩との混合ナイロン6糸は、炭灰色ないしは炭黄色に近い色に見えるが、銅錯塩のみでヒンダードフェノールを併用添加しない糸では、銅イオンに特有の炭青色ないしは炭緑色が確認できる。

## 実施例 2

ヘキサメチレンジアンモニウムアジベートの加圧重合に際して、加熱開始30分後に0.3重量%の酸化チタンスラリーを添加しさらに15分後に塩化第一銅p-キシリレンジアミン錯塩を0.0015重量%(合成して得た銅錯塩の銅含有量は20.2

重量%であり、 $K[CuC_6H_4(CH_2NH_2)_2Cl_2]$ の銅含有量の理論値は20.5重量%である)とヒンダードフェノールとして2・4・6-トリス(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルベンジル)-1・3・5-トリメチルベンゼンを0.02重量%とを蒸留水に懸濁させて添加した。昇圧、制圧、放圧の各段階を2時間とし制圧圧力20 kg/cm<sup>2</sup>で重合し、相対粘度2.6のナイロン66チップを得た。チップは完全に白色であつた。通常の溶融紡糸機によつて300℃で溶融紡糸し白色の70 D-34 filのナイロン66フィラメント延伸糸を製糸した。フィラメント糸を180℃、30分間の熱処理をしたところ、ほとんど着色は見られず、強力保持率は98%を示した。それに反して、通常の銅錯塩およびヒンダードフェノール無添加のナイロン66フィラメント糸を同条件で処理すると黄色に着色し、強力保持率は47%であつた。

## 実施例 3

ヨウ化第一銅CuI 1.9 gを15.0 gのヨウ化カリウムKIを含む50.0 mlの水溶液に溶解したのち、m-キシリレンジアミン $C_6H_4(CH_2NH_2)_2$  13.6 gを添加して炭灰色の沈殿を得た。この沈殿はヨウ化第一銅とm-キシリレンジアミンの等モル反応生成物であり、エタノールで洗浄、乾燥後の銅含有量は19.8重量%であつた(因みに $CuC_6H_4(CH_2NH_2)_2I$ の中の銅の理論値は19.5重量%である)。ナイロン6チップ(相対粘度3.4)に得られた銅錯塩を0.043重量%、ヒンダードフェノールとして4・4'-メチレンビス(5-メチル-2-1-ブチルフェノール)を0.1重量%添加して290℃で溶融してテストピースを作製した。得られたテストピースは全く着色は認められず、L値は74.5%であつた。また、ハロゲン化銅キシリレンジアミン錯塩とさらにヒンダードフェノールの無添加テストピースのL値は74.7%であり、本発明によるナイロン組成物は無添加ナイロンと比べ何ら変化は認められなかつた。

## 比較実施例 2

実施例3と同様にしてナイロン6に種々のm-キシリレンジアミン銅錯塩とヒンダードフェノールとしてテトラキス〔3-(4-ヒドロキシ-3・5-ジ-1-ブチルフェニル)プロピオニル

オキシメチル)メタンと併用添加し、その着色状態を比較した結果、本発明に使用するハロゲン化第一銅鉛塩がほとんど着色しないことが認められた。結果は第1表に示すとおりである。

第 1 表

銅 鉛 塩	L値(%)
塩化第一銅m-キシリレンジアミン	74.5
臭化第一銅m-キシリレンジアミン	69.8
ヨウ化第一銅m-キシリレンジアミン	74.2
酢 酸 銅 m-キシリレンジアミン	33.9
リン 酸 銅 m-キシリレンジアミン	58.5
な し	74.7

## ⑤特許請求の範囲

1 ハロゲン化銅とキシリレンジアミンとの銅鉛塩とヒンダードフェノールとをナイロンに添加したことを特徴とするナイロン組成物。